



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 001731**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **15 LUG. 2003**

per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

I, **DANIELE SAMA**

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **August 1, 2002**
(No. MI2002 A 001731)

in the name of **AUSIMONT S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2002 A/001731

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, JULY 15, 2003

Signed for the Director

Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2658/031

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐ residence code ☐
1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000000297390159
2) Surname, name/company, type _____
town, (prov.)/country _____ identification code _____

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof. ref. no. ☐
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO postcode 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name _____
Address _____ no. _____ town _____ postcode _____ (prov.) _____

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./subcl.): _____
"HYDROFLUOROETHERS HAVING AT LEAST ONE HYDROGENATED -OCFX'CH₃ END GROUP WHEREIN
X'=F, CF₃ AND THEIR PREPARATION PROCESS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) PICOZZI ROSALDO
2) DI MEO ANTONELLA
Surname, name
1) TONELLI CLAUDIO
2) _____

F. PRIORITY:

priority code ☐
country _____ type _____ number _____ date _____
1) _____
2) _____

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <input type="checkbox"/> <u>2</u>	RES/YES	no <u>19</u>	description with abstract and claims
2) <input type="checkbox"/>	RES/YES	no <input type="checkbox"/>	drawing figures
3) <input type="checkbox"/>	RES/YES		power of attorney
4) <input type="checkbox"/> <u>1</u>	RES/YES/NO		designation of inventor
5) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO	no <input type="checkbox"/>	documents of ownership with Italian translations
6) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		authorisation
7) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		complete name of applicant
8) receipt for payment of fee	<u>Euro 188,51</u>		date _____

Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 01/08/2002 THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2002A 001731 Reg. A
Year 2002 day 1 of the month of AUGUST

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

NOTES OF THE DELEGATE THE REPRESENTATIVE INFORMED ABOUT THE LETTER N. 423 OF 03/01/2001
CARRIES OUT THE FILING WITHOUT THE POWER OF ATTORNEY.

THE DELEGATE

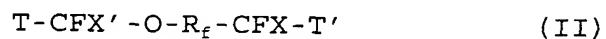
Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

HYDROFLUOROETHERS HAVING AT LEAST
ONE HYDROGENATED -OCFX'CH₃ END GROUP
WHEREIN X' = F, CF₃ AND THEIR PREPARATION PROCESS

ABSTRACT

Hydrofluoroethers of formula:



wherein:

T = CH₃;

X, X', equal to or different from each other, are selected between F, CF₃;

T00' = F, Cl, H, C₁-C₃ perfluoroalkyl, CH₃, CH₂OH, COCl, CHO, CO₂H;

R_f is a perfluoroalkylene or a perfluoropolyoxyalkylene and respective preparation process by reduction with hydrogen in the presence of a platinum catalyst supported on metal fluorides of the corresponding compounds with at least one -COCl end group.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

The present invention relates to hydrofluoroethers characterized in having at least one hydrogenated $-OCFX'CH_3$ end group wherein $X' = F, CF_3$, and their preparation process.

More specifically, the preparation process relates to the reduction with H_2 , in the presence of platinum catalysts (Pt), of the corresponding fluorinated acylchloride precursors.

Hydrofluoroethers prepared by direct fluorination with F_2 or electrochemical fluorination of an ether compound or by alkylation of fluorinated alcohols are known.

In patent application WO 99/47,480 it is shown that hydrofluoroethers can be obtained by alkylation of fluorinated carbonyl compounds. The above mentioned methods employ starting compounds having a low molecular weight with a number of carbon atoms equal to or lower than 12, besides they give low yields and selectivity, and do not give hydrofluoroethers having at least one $OCFX'CH_3$ end group with $X' = F, CF_3$.

More specifically WO 99/47,480 describes an alkylation process of perfluorinated carbonyl compounds in the presence of a Lewis acid, for example SbF_5 . Although in the general described formula:



wherein

- R_f is a fluorinated C_1-C_{15} alkyl, optionally substituted and optionally containing atoms heteroatoms in the chain as N, O, S;
- R is a C_1-C_{10} alkyl, optionally substituted,
- x ranges from 1 to 3,

a great number of potential hydrofluoroethers is contained, really by the process only hydrofluoroethers having end groups different from $-OCFX'CH_3$, are obtainable. See the Examples of WO 99/47,480. Therefore the compounds having $-OCFX'CH_3$ termination have not been prepared and no indication about how to prepare them is given. Accordingly the skilled man in the art on the basis of the aforesaid patent and of the common general knowlegde is unable to prepare the compounds of the present invention.

Generally the reaction described in WO 99/47,480 proceeds with very low conversions when R_f is branched. The reaction shows the limitation that to obtain acceptable conversions it is necessary to use CH_3F as alkylating agent, has the drawback to require the use of Lewis acids which are aggressive and need the use of pressure equipments built in special substances. Furthermore HF forms, which produces further problems in the equipment choice. Since the alkylation

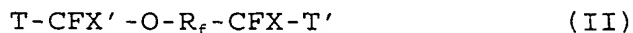
reaction is an equilibrium reaction, it does not allow the obtainment of hydrofluoro-ethers with a high yield.

The Applicant has furthermore verified that by using a particularly strong Lewis acid as SbF_5 , in the ratios suggested by patent WO 99/47,480 and by following the same modalities suggested by the same, no hydrofluoroethers are obtained starting from precursors having a perfluoropolyether structure, in particular containing $-\text{OCF}_2\text{O}-$ sequences; besides the use of SbF_5 amounts higher than those suggested causes the almost total degradation of the initial perfluoropolyether structure without obtaining however hydrofluoroethers (see the comparative Examples).

The need was therefore felt to obtain hydrofluoroethers by a process avoiding the prior art inconveniences and limitations.

It has now been found a hydrogenation process of fluorinated precursors containing acylchloride groups carried out in the presence of platinum catalysts which allows to obtain hydrofluoroethers characterized in having at least one $-\text{OCFX}'\text{CH}_3$ end group and quantitative conversions with selectivity even of the order of 70%.

An object of the present invention are therefore hydrofluoroethers of formula:



wherein:

$T = CH_3$;

X, X', equal to or different from each other, are selected from F, CF_3 ;

$T' = F, Cl, H, C_1-C_3$ perfluoroalkyl, $CH_3, CH_2OH, COCl, CHO, CO_2H$;

R_f is selected from:

- C_2-C_{15} perfluoroalkylene;
- $-(C_2F_4O)_m(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_p(CF(CF_3)O)_q-$

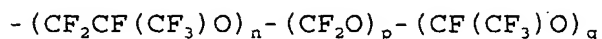
wherein

the sum $n+m+p+q$ ranges from 2 to 200, the $(p+q)/(m+n+p+q)$ ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100, the n/m ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5 to 3; m, n, p, q are equal to or different from each other and when m, n range from 1 to 100, preferably from 1 to 80, then p, q range from 0 to 80, preferably from 0 to 50; the units with n, m, p, q indexes being statistically distributed along the chain;

- $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$ wherein r ranges from 2 to 200,
- $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$ wherein s ranges from 2 to 200,

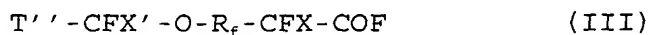
The preferred structures of the perfluorooxyalkylene chain R_f are selected from the following:

$-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_p-$,



wherein the indexes have the above mentioned meanings.

A further object of the present invention is the preparation process of the formula (II) compounds comprising the reduction of the formula (III) corresponding precursors:



wherein

T'' is -COCl,

T''' = F, C₁-C₃ perfluoroalkyl, COCl, H, Cl,

X, X', R_f are as defined in formula (II),

carried out with gaseous hydrogen in the presence of a catalyst formed by supported platinum, preferably on metal fluorides, preferably in the presence of inert solvents, at a temperature in the range 20°C-150°C, preferably 80°C-120°C, at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm.

The formula (III) compounds having at least one -COCl end group are known, preparable for example by reaction of the corresponding PFPEs having -COF or -COOH end groups with inorganic chlorides or chlorinating agents such as thionyl chloride; preferably they are prepared according to what described in Italian patent application filed at the same time as the present application, and it is herein incorporated by reference, by a solid-liquid reaction between a large excess

of inorganic chloride, CaCl_2 and a PFPE acylfluoride, at a temperature higher than 100°C , under strong stirring or alternatively a PFPE acylfluoride can be hydrolyzed obtaining the corresponding carboxylic acid which is subsequently treated with SOCl_2 , in the presence of a tertiary amine, at a temperature in the range $50\text{-}100^\circ\text{C}$, obtaining the corresponding acylchloride.

The formula (II) hydrofluoroethers can alternatively be obtained from the corresponding PFPEs having at least one $-\text{CHO}$ or $-\text{CH}(\text{OH})\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{R}$ end group wherein $t = 0$ or 1 and R is a $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alkyl group, H , or R_f .

The process can be carried out in a continuous or discontinuous way.

The metal fluorides are preferably selected from the group formed by CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 ; more preferably CaF_2 .

The Pt concentration on the support is comprised between 0.1% and 10% with respect to the total weight of the catalyst, preferably between 1% and 2% by weight.

The used catalyst amount is in the range $1\%\text{-}100\%$ by weight with respect to the weight of the formula (III) compound, preferably $10\%\text{-}100\%$ by weight.

The inert solvents can for example be linear or cyclic perfluorinated ethers such for example perfluorotetrahydrofuran, perfluorotetrahydropyran, or their mixtures.

The invention hydrofluoroethers having at least one -OCFX'CH₃ end group with X' = F, CF₃ are used as refrigerants, solvents in cleaning processes of printed circuits, and degreasing in vapour phase of metal components as substituents of CFCs, HCFCs and PFCs which have resulted harmful for the ozone layer or show a high GWP (greenhouse potential).

Besides they found application for the wide range of utilization temperatures as substituents of HFCs which in some cases have a limited application as refrigerants due to their very low boiling temperature or their very high freezing point.

The following Examples are given for illustrative and not limitative purposes of the present invention.

EXAMPLES

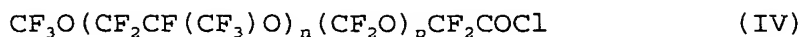
EXAMPLE 1

In a 1,000 ml flask, equipped with mechanical stirrer, bubbling pipe to introduce hydrogen/nitrogen, condenser with a bubble-counter

36.7 g of Pt supported on CaF₂ (Pt = 1.5% by weight), 400 ml of mixture 1:1 of perfluorobutyltetrahydrofuran and perfluoropropyltetrahydropyran (D100), are introduced.

By external heating with thermostated oil bath, the solvent is brought to the boiling temperature (100°C), then hydrogen is fed at atmospheric pressure at a flow-rate of 20

1/h, and 36.7 g of perfluoropolyether (PFPE) acylchloride of formula (IV)

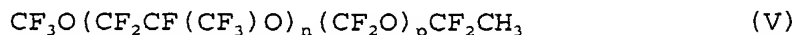


wherein $n/p = 25$ and n, p are integers such that the number average molecular weight is 400, are fed by dropping funnel in 30 minutes.

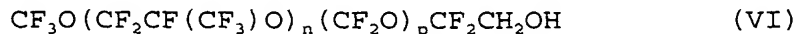
When the PFPE-COCl feeding is over, the reduction is let complete for 15 minutes in hydrogen flow.

It is then cooled to room temperature in nitrogen flow. The raw reaction compound is filtered to recover the catalyst.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a 100% conversion of the starting PFPE-acylchloride and a yield in formula (V) hydrofluoroether of 60% by moles:



The NMR analysis shows furthermore the presence of the alcoholic compound of structure (VI) in an amount equal to 40% by moles:

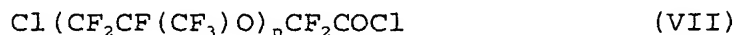


To separate the hydrofluoroether (V) from the alcohol (VI), the raw reaction compound is chromatographed on silica gel using D 100 as eluent. From the extract, after solvent distillation, 18 g of a compound are obtained which by the NMR (^{19}F and ^1H) analysis shows to be the hydrofluoroether of formula (V).

EXAMPLE 2

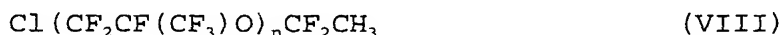
In the same equipment of the Example 1
32.5 g of Pt supported on CaF_2 (Pt = 1.5%),
150 ml of D100, are introduced.

One operates as described in the Example 1, by feeding
38.9 g of PFPE-acylchloride of formula (VII):

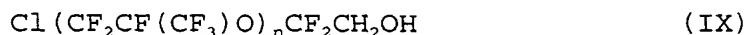


wherein $n = 3$ and the number average molecular weight equal to
647.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a 100%
conversion of the starting PFPE-acylchloride and a yield of
70% by moles in hydrofluoroether of formula (VIII):



The NMR analysis shows furthermore the presence of the
alcohol compound in an amount equal to 30% by moles, having
structure (IX):



To separate the hydrofluoroether from the alcohol, the
raw reaction compound is chromatographed on silica gel using
D 100 as eluent. From the extract, after solvent distillation,
23 g of a compound are obtained which by the NMR (^{19}F and ^1H)
analysis shows to be the hydrofluoroether of formula (VIII).

The experimentation is repeated with the same modalities
feeding each time 38 g of the acylchloride of the Example 2

by using the same catalyst of the preceding test.

After a cycle of 10 consecutive tests no variation of the reaction conversion and selectivity has been obtained and therefore no catalyst deactivation has been pointed out.

EXAMPLE 3

In a 100 ml flask equipped with mechanical stirrer, bubbling pipe to introduce hydrogen/nitrogen, condenser with bubble-counter,

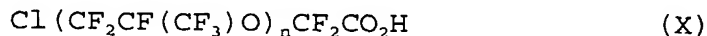
1 g of Pt supported on C (Pt = 5%),

40 ml of D100, are introduced.

One operates as described in the Example 1, by feeding 3.54 g of PFPE-acylchloride of the Example 2.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a partial conversion of the starting PFPE-acylchloride (53% by moles) and the converted compound shows to be a mixture of compounds of which the formula (VIII) hydrofluoroether forms the 64% by moles.

The difference to 100 is constituted by the acid of formula (X):



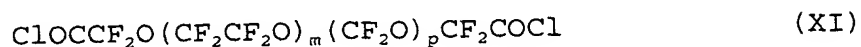
EXAMPLE 4

In the same equipment of the Example 1

30.4 g of Pt on CaF_2 (Pt = 1.5%),

150 ml of D100, are introduced.

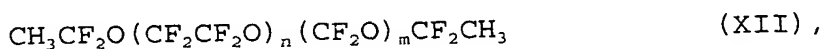
One operates as described in the Example 1, by feeding 35.2 g of PFPE-acylchloride of formula (XI):



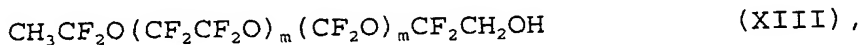
wherein $m/p = 1$ and m, p are such that the number average molecular weight is 2,030.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a 100% conversion of the starting PFPE-acylchloride obtaining a reaction mixture which on an average has 60% by moles of $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ end groups, 32% of $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ end groups, 8% of $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ end groups.

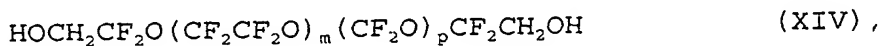
From the mixture, after chromatography on silica and solvent distillation, 5.8 g of hydrofluoroether of formula:



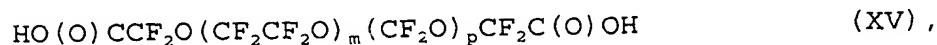
12 g of PFPE of formula:



9.7 g of PFPE-alcohol of formula:



and 2.4 g of PFPE-acid of formula (XV):



are obtained.

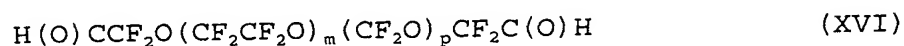
EXAMPLE 5

In the same equipment of the Example 3

3.26 g of Pt on CaF_2 (Pt = 1.5%),

40 ml of D100, are introduced.

One operates as described in the Example 1, by feeding 3.21 g of PFPE-aldehyde of formula (XVI):



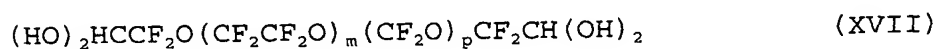
wherein $m/p = 1$ and m, p are such that the number average molecular weight is 2,000.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a 100% conversion of the starting PFPE-aldehyde with the obtainment of a reaction mixture which on an average has 30% by moles of $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ end groups and 70% of $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ groups.

EXAMPLE 6

In the same equipment of the Example 3
2.9 g of Pt on CaF_2 (Pt = 1.5%),
40 ml of D100, are introduced.

One operates as described in the Example 1, by feeding 2.48 g of hydrated PFPE-aldehyde of formula:



wherein $m/p = 1$ and m, p are such that the number average molecular weight is 2,000.

The NMR (^{19}F and ^1H) analysis of the compound shows a 100% conversion of the starting hydrated PFPE-aldehyde with the obtainment of a reaction mixture which on an average has 14% by moles of $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ end groups and 86% of $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ groups.

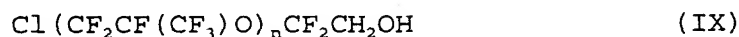
EXAMPLE 7 (comparative)

In the same equipment of the Example 3

4 g of Pt on CaF_2 (Pt = 1.5%),

40 ml of D100, are introduced.

By operating as described in the Example 1, 4 g of PFPE-alcohol of formula:



are fed, wherein $n = 3$ and number average molecular weight equal to 604.

The compound NMR (^{19}F and ^1H) shows that no reaction has taken place, only the PFPE-alcohol of formula (IX) being present.

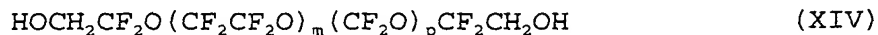
EXAMPLE 8 (comparative)

In the same equipment of the Example 3

4 g of Pt on CaF_2 (Pt = 1.5%),

40 ml of D100, are introduced.

By operating as described in the Example 1, 4 g of PFPE-alcohol of formula:



are introduced, wherein $m/p = 1$ and m, p are such that the number average molecular weight is 2,000.

The NMR (^{19}F and ^1H) of the compound shows that no reaction has taken place, only the PFPE-alcohol of formula (XIV) being present.

EXAMPLE 9 (comparative)

In the same equipment of Example 3

60 mg of Pt black,

40 ml of D100, are introduced.

By operating as described in the Example 1, 4 g of PFPE-acylchloride of formula (VII) of the Example 2, are introduced.

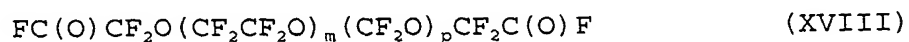
The NMR (^{19}F and ^1H) of the compound shows that no reaction has taken place, only the PFPE-acylchloride of formula (VII) being present.

EXAMPLE 10 (comparative)

A 250 ml AISI 316 reactor equipped with magnetic stirring, bubbling pipe, thermocouple for the temperature reading and manometer, is dried at 70°C under vacuum for 7 hours. It is then transferred in dry-box and fed with:

47 mg of SbF_5 ,

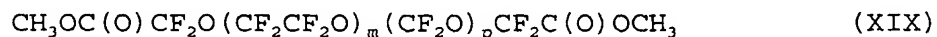
10 g of PFPE-acyl fluoride of formula:



wherein $m/p = 2.13$ and m, p such that the number average molecular weight is 1,529.

The reactor is reassembled in the dry-box and cooled to -80°C. After the reactor has been put under vacuum, 1.82 g of gaseous CH_3CF_3 are fed. Then one operates by letting the reaction mixture reach the room temperature, then heating it to 30°C and leaving it for 45 minutes at said temperature. The

reactor is then cooled again to -30°C and after 20 minutes the reaction mixture is quenched by the addition of 8 g of anhydrous methanol. It is brought to room temperature, then the reaction raw compound is discharged from the reactor. The methanol excess is removed by distillation at reduced pressure. 8.9 g of a compound are obtained, which at the ^{19}F and ^1H NMR analysis shows to be only a PFPE-ester of formula:



i.e. the reaction compound between the starting PFPE-acyl-fluoride and the methyl alcohol.

Therefore no formation of hydrofluoroether has been noticed.

EXAMPLE 11 (comparative)

In the same equipment of the Example 10 and proceeding as described in the Example 10, the acid catalyst amount is increased by feeding:

2.2 g of SbF_5 ,

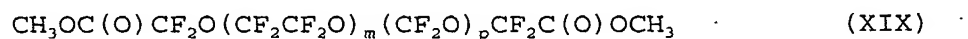
10.5 g of PFPE-acylfluoride of the Example 10.

It is cooled to -80°C noticing a residual pressure of 1.5 bar. One proceeds however as described in the Example 10 by feeding 1.82 g of CH_3CF_3 . A further pressure increase is observed. After quenching with methanol at low temperature, it is let reach again the room temperature. The gas is sampled and is analyzed by gas-mass. It shows to be constituted by a

mixture of decomposition compounds of the PFPE-acylfluoride chain, having low number average molecular weight ($MW \leq 500$).

None of these shows hydrofluoroether structure with $-OCF_2CH_3$ end groups.

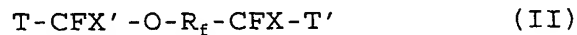
The liquid reaction mass gives only 2.5 g of PFPE-ester of formula:



wherein $m/p = 5$ and m, p are such that the number average molecular weight is 1,371.

CLAIMS

1. Hydrofluoroethers of formula:



wherein:

$T = CH_3$;

X, X' , equal to or different from each other, are selected between F, CF_3 ;

$T' = F, Cl, H, C_1-C_3$ perfluoroalkyl, $CH_3, CH_2OH, COCl, CHO, CO_2H$;

R_f is selected from:

- C_2-C_{15} perfluoroalkylene;
- $-(C_2F_4O)_m(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_p(CF(CF_3)O)_q-$

wherein

the sum $n+m+p+q$ ranges from 2 to 200,

the $(p+q)/(m+n+p+q)$ ratio is lower than or equal to 10:100, preferably comprised between 0.5:100 and 4:100, the n/m ratio ranges from 0.2 to 6, preferably from 0.5 to 3; m, n, p, q are equal to or different from each other and when m, n range from 1 to 100, preferably from 1 to 80, then p, q range from 0 to 80, preferably from 0 to 50; the units with n, m, p, q indexes being statistically distributed along the chain;

- $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$ wherein r ranges from 2 to 200,

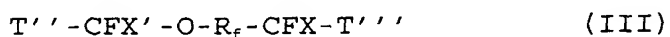
- $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$ wherein s ranges from 2 to 200,

2. A process according to claim 1 wherein R_f is selected from the following structures:

$-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_p-$,

$-(CF_2CF(CF_3)O)_n-(CF_2O)_p-(CF(CF_3)O)_q$

3. A process for the preparation of the formula (II) compounds of claim 1 comprising the reduction of the formula (III) corresponding precursors:



wherein:

$T'' = COCl$,

$T''' = F, C_1-C_3 \text{ perfluoroalkyl}, COCl, H, Cl$,

X, X', R_f are as defined in formula (II) of claim 1, carried out with gaseous hydrogen in the presence of a catalyst formed by supported platinum, preferably on metal fluorides, preferably in the presence of inert solvents, at a temperature in the range $20^\circ C-150^\circ C$, preferably $80^\circ C-120^\circ C$, at a pressure between 1 and 50 atm, preferably between 1 and 10 atm.

4. A process according to claim 3 wherein the metal fluorides are selected from the group formed by CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , more preferably CaF_2 .
5. A process according to claims 3-4 wherein the Pt concentration on the support is comprised between 0.1%

and 10% with respect to the total weight of the catalyst, preferably between 1% and 2% by weight.

6. A process according to claims 3-5 wherein the catalyst is used in an amount in the range 1%-100%, preferably 10%-100% by weight with respect to the weight of the formula (III) compound.
7. A process according to claims 3-6 wherein the inert solvent is selected among perfluorotetrahydrofuran, perfluorotetrahydropyran, or their mixtures.

AF 2658/031

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. codice 0000003521920961
 Residenza MILANO
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

"IDROFLUOROETERI AVENTI ALMENO UN TERMINALE IDROGENATO -OCFX'CH₃ IN CUI X' = F, CF₃ E LORO PROCESSO DI PREPARAZIONE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) PICOZZI ROSALDO 3) TONELLI CLAUDIO
 2) DI MEIO ANTONELLA 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.
 Doc. 1) 1 PROV n. pag. 19 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 1 PROV n. tav. 1 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 1 XXXX lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 1 _____

€ CENTOTANTOTTO/51 nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale 100 obbligatorio

COMPILATO IL 01/08/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI



SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 001731 Reg. A.

L'anno 2003 AGOSTO del mese di AGOSTO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto sopraindicata.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL RAPPRESENTANTE PUR INFORMATO DEL CONTENUTO

DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 01/08/2003 EFFETTUA IL DEPOSITO CON

RISERVA DI LETTERA DI INCARICO.

DEPOSITANTE

timbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

REG. A

DATA DI DEPOSITO 10/1/08 / 2002 A F 2658 / 031

NUMERO BREVETTO _____

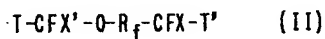
DATA DI RILASCIO 11/11/11

Q. TITOLO

2. TITOLO
"IDROFLUOROETERI AVENTI ALMENO UN TERMINALE IDROGENATO -OCF_x'CH₃ IN CUI X' = F, CF₃ E LORO PROCESSO DI PREPARAZIONE"

L. RIASSUNTO

Idrofluoroeteri di formula:



in cui

$$T = CH_3;$$

X, X' , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra F, CF_3 ;

T' = F, Cl, H, perfluoroalchile C₁-C₃, CH₃, CH₂OH, COCl, CHO, CO₂H;

R_F è un perfluoroalchilene oppure un perfluoropoliossialchilene

e relativo processo di preparazione mediante riduzione con idrogeno in presenza di un catalizzatore al platino supportato su fluoruri metallici dei corrispondenti composti con almeno un terminale $-COCl$.

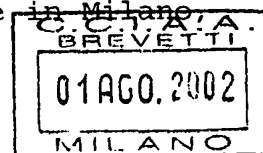
M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano.

Via Turati, 12.



MI 2002A 001731

* * * * *

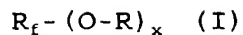
La presente invenzione riguarda idrofluoroeteri caratterizzati dall'avere almeno un terminale idrogenato $-OCFX'CH_3$, in cui $X' = F, CF_3$ ed il loro processo di preparazione.

Più in particolare il processo di preparazione riguarda la riduzione con H_2 , in presenza di catalizzatori al platino (Pt), dei corrispondenti precursori acilcloruri fluorurati.

Sono noti idrofluoroeteri preparati mediante fluorurazione diretta con F_2 o fluorurazione elettrochimica di un composto eterico oppure mediante alchilazione di alcoli fluorurati.

Nella domanda di brevetto WO 99/47.480 viene indicato che gli idrofluoroeteri possono essere ottenuti mediante alchilazione di composti carbonilici fluorurati. I suddetti metodi impiegano composti di partenza a basso peso molecolare aventi un numero di atomi di carbonio uguale o inferiore a 12, inoltre danno rese e selettività basse, e non danno idrofluoroeteri aventi almeno un terminale $-OCFX'CH_3$ con $X' = F, CF_3$.

Più in particolare il WO 99/47.480 descrive un processo di alchilazione di composti carbonilici perfluorurati in presenza di un acido di Lewis, ad esempio SbF_5 . Quantunque nella formula generale descritta



in cui

- R_f è un alchile fluorurato C_1-C_{15} , opzionalmente sostituito e opzionalmente contenente atomi eteroatomi in catena come N, O, S;
- R è un alchile C_1-C_{10} , opzionalmente sostituito,
- x varia da 1 a 3,

siano contenuti un gran numero di possibili idrofluoroeteri, in realtà con il processo risultano ottenibili unicamente idrofluoroeteri con terminali diversi da $-OCFX'CH_3$. Si vedano gli esempi del WO 99/47.480. Pertanto i prodotti aventi terminazione $-OCFX'CH_3$ non sono stati preparati e non viene data alcuna indicazione su come prepararli. Di conseguenza l'esperto nel ramo in base al suddetto brevetto e alla "common general knowlegde" non è in grado di preparare i prodotti della presente invenzione.

In genere la reazione descritta nel WO 99/47.480 procede con conversioni molto basse quando R_f è ramificato. La reazione presenta la limitazione che per ottenere conversioni accettabili è necessario impiegare come agente alchilante il CH_3F , presenta lo svantaggio di richiedere l'impiego di acidi di Lewis che sono aggressivi e richiedono l'uso di apparecchiature a pressione costruite in materiali speciali. Inoltre si ha formazione di HF che pone ulteriori problemi nella scelta delle apparecchiature. Essendo la reazione di alchilazione di

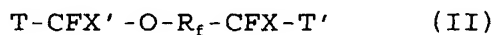
equilibrio, essa non consente l'ottenimento di idrofluoroeteri con alta resa.

La Richiedente ha inoltre verificato che utilizzando un acido di Lewis particolarmente forte quale SbF_5 , nei rapporti suggeriti dal brevetto WO 99/47.480 e seguendo le stesse modalità suggerite dallo stesso, non si ottengono idrofluoroeteri partendo da precursori a struttura perfluoropolietere, in particolare contenenti sequenze $-\text{OCF}_2\text{O}-$; inoltre l'utilizzo di quantità di SbF_5 superiori a quelle suggerite provoca la pressoché totale degradazione della struttura perfluoropolietere iniziale senza peraltro ottenere idrofluoroeteri (si vedano gli esempi di confronto).

Era pertanto sentita l'esigenza di ottenere idrofluoroeteri mediante un processo che evitasse gli inconvenienti e le limitazioni che la tecnica nota lamenta.

E' stato ora trovato un processo di idrogenazione di precursori fluorurati contenti gruppi acilcloruri effettuato in presenza di catalizzatori al platino che permette di ottenere idrofluoroeteri caratterizzati dall'avere almeno un terminale $-\text{OCFX}'\text{CH}_3$ e conversioni quantitative con selettività anche dell'ordine del 70%.

Costituiscono pertanto un oggetto della presente invenzione gli idrofluoroeteri di formula:



in cui:

$T = CH_3$;

X, X' , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra F, CF_3 ;

$T' = F, Cl, H$, perfluoroalchile C_1-C_3 , CH_3 , CH_2OH , $COCl$, CHO , CO_2H ;

R_f è scelto tra:

- perfluoroalchilene C_2-C_{15} ;
- $-(C_2F_4O)_m(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_p(CF(CF_3)O)_q-$

in cui

la somma $n+m+p+q$ varia da 2 a 200, il rapporto $(p+q)/(m+n+p+q)$ è minore o uguale a 10:100, preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100, il rapporto n/m varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5 a 3; m, n, p, q sono uguali o diversi tra loro e quando m, n variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allora p, q variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50; le unità con indici n, m, p, q , essendo distribuite statisticamente lungo la catena;

- $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$ in cui r varia da 2 a 200;
- $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$ in cui s varia da 2 a 200.

Le strutture preferite della catena perfluoroossialchilenica R_f sono scelte tra le seguenti:

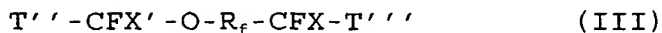
- $(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_p-$,
- $(CF_2CF(CF_3)O)_n-(CF_2O)_p-(CF(CF_3)O)_q$,

in cui gli indici hanno i significati sopra indicati.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione



ne il processo di preparazione dei composti di formula (II) comprendente la riduzione dei corrispondenti precursori di formula (III):



in cui



$T''' = F$, perfluoroalchile C_1-C_3 , $COCl$, H , Cl ,

X , X' , R_f sono come definiti in formula (II),

effettuata con idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da platino supportato, preferibilmente su fluoruri metallici, preferibilmente in presenza di solventi inerti, ad una temperatura compresa tra $20^{\circ}C$ e $150^{\circ}C$, preferibilmente tra $80^{\circ}C$ e $120^{\circ}C$, ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm.

I composti di formula (III) aventi almeno un terminale $-COCl$ sono noti, preparabili ad esempio per reazione dei corrispondenti PFPE aventi terminali $-COF$ oppure $-COOH$ con cloruri inorganici o agenti cloruranti quali cloruro di tionile; preferibilmente essi vengono preparati secondo quanto descritto nella domanda italiana di brevetto depositata contemporaneamente alla presente domanda, ed è qui incorporata integralmente per riferimento, mediante una reazione solido-liquido fra un largo eccesso di cloruro inorganico, $CaCl_2$, e un PFPE acil fluoruro, ad una temperatura superiore a $100^{\circ}C$, sotto energica agitazione oppure in alternativa si può idrolizzare

un PFPE acil fluoruro ottenendo il corrispondente acido carbossilico che viene successivamente trattato con SOCl_2 , in presenza di una ammina terziaria, ad una temperatura compresa tra 50 e 100°C, ottenendo il corrispondente acilcloruro.

Gli idrofluoroeteri di formula (II) possono essere ottenuti in alternativa dai corrispondenti PFPE aventi almeno un terminale $-\text{CHO}$ oppure $-\text{CH}(\text{OH})\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{R}$ in cui $t = 0$ oppure 1 ed R è un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, H , oppure R_f .

Il processo può essere effettuato in continuo o in discontinuo.

I fluoruri metallici sono preferibilmente scelti nel gruppo costituito da CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 ; più preferibilmente CaF_2 .

La concentrazione del Pt sul supporto è compresa tra lo 0,1% ed il 10% rispetto al peso totale di catalizzatore, preferibilmente tra l'1% ed il 2% in peso.

La quantità di catalizzatore utilizzata è compresa tra l'1% e il 100% in peso rispetto al peso del composto di formula (III), preferibilmente tra il 10% ed il 100% in peso.

I solventi inerti possono essere ad esempio eteri perfluorurati lineari o ciclici quali ad esempio perfluorotetraidrofurano, perfluorotetraidropirano, o loro miscele.

Gli idrofluoroeteri dell'invenzione aventi almeno un terminale $-\text{OCFX}'\text{CH}_3$ con $\text{X}' = \text{F}$, CF_3 trovano applicazione quali refrigeranti, solventi nei processi di pulitura di circuiti

stampati, e sgrassaggi in fase vapore di componenti metallici in sostituzione dei CFC, HCFC e PFC che sono risultati nocivi per la fascia di ozono o presentano un elevato GWP (effetto serra).

Inoltre essi trovano applicazione per l'ampio range di temperature di utilizzo in sostituzione degli HFC che in alcuni casi hanno una limitata applicazione come refrigeranti dovuta alla loro temperatura di ebollizione molto bassa o al loro freezing point molto alto.

I seguenti esempi sono dati a titolo illustrativo e non sono limitativi della presente invenzione.

ESEMPI

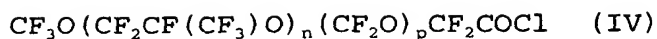
Esempio 1

In un pallone da 1.000 ml, munito di agitatore meccanico, di pescante per introdurre idrogeno/azoto, refrigerante con contabolle, si caricano:

36,7 g di Pt supportato su CaF_2 (Pt = 1,5% in peso),

400 ml di miscela 1:1 di perfluorobutiltetraidrofurano e perfluoropropiltetraidropirano (D100).

Mediante riscaldamento esterno con bagno ad olio termostato si porta all'ebollizione il solvente (100°C), si alimenta quindi idrogeno a pressione atmosferica ad una portata di 20 l/h, e si alimentano tramite imbuto gocciolatore in 30 minuti 36,7 g di perfluoropolietere (PFPE) acilcloruro di formula (IV)

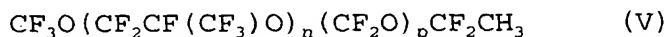



dove $n/p = 25$ e n, p sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico sia 400.

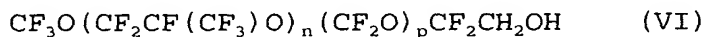
Terminata l'alimentazione del PFPE-COCl si lascia completare la riduzione per 15 minuti in corrente di idrogeno.

Si raffredda quindi a temperatura ambiente in corrente di azoto. Si filtra il grezzo di reazione per recuperare il catalizzatore.

L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una conversione 100% del PFPE-acilcloruro di partenza ed una resa in idrofluoroetere di formula (V) del 60% in moli.



L'analisi NMR evidenzia inoltre la presenza del prodotto alcolico di struttura (VI) in quantità pari al 40% in moli:



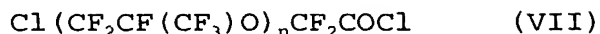
Per separare l'idrofluoroetere (V) dall'alcol (VI), il grezzo di reazione viene cromatografato su gel di silice utilizzando il D 100 come eluente. Dall'estratto, dopo distillazione del solvente, si ottengono 18 g di un prodotto che all'analisi NMR (^{19}F e ^1H) risulta essere l'idrofluoroetere di formula (V).

Esempio 2

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano: 32,5 g di Pt supportato su CaF_2 (Pt = 1,5%), 150 ml di D100.

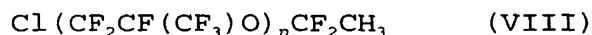


Si opera come descritto nell'esempio 1, caricando 38,9 g di PFPE-acilcloruro di formula (VII):

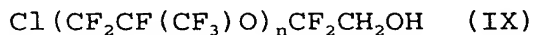


dove $n = 3$ e il peso molecolare medio numerico pari a 647.

L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una conversione 100% del PFPE-acilcloruro di partenza ed una resa del 70% in moli in idrofluoroetere di formula (VIII):



L'analisi NMR evidenzia inoltre la presenza del prodotto alcolico in quantità pari al 30% in moli, avente struttura (IX):



Per separare l'idrofluoroetere dall'alcol, il grezzo di reazione viene cromatografato su gel di silice utilizzando il D 100 come eluente. Dall'estratto, dopo distillazione del solvente, si ottengono 23 g di un prodotto che all'analisi NMR (^{19}F e ^1H) risulta essere l'idrofluoroetere di formula (VIII).

La sperimentazione viene ripetuta con le stesse modalità caricando ogni volta 38 g dell'acilcloruro dell'esempio 2 utilizzando lo stesso catalizzatore della prova precedente.

Dopo un ciclo di 10 prove consecutive non si è ottenuta una variazione della conversione e della selettività della reazione e quindi non si è evidenziata disattivazione del catalizzatore.


Esempio 3

In un pallone da 100 ml, munito di agitatore meccanico, pescante per introdurre idrogeno/azoto, refrigerante con contabbolle, si caricano:

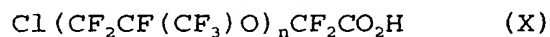
1 g di Pt supportato su C (Pt = 5%),

40 ml di D100.

Si opera come descritto nell'esempio 1, caricando 3,54 g di PFPE-acilcloruro dell'esempio 2.

L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una parziale conversione del PFPE-acilcloruro di partenza (53% in moli) ed il convertito risulta essere una miscela di prodotti di cui l'idrofluoroetere di formula (VIII) costituisce il 64% in moli.

La differenza a 100 è costituita da acido di formula (X):

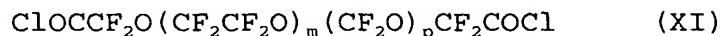
**Esempio 4**

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 1 si caricano:

30,4 g di Pt su CaF_2 (Pt = 1,5%),

150 ml di D100.

Si opera come descritto nell'esempio 1, caricando 35,2 g di PFPE-acilcloruro di formula (XI):

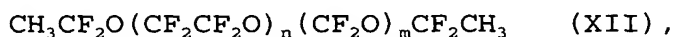


dove $m/p = 1$ e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.030.

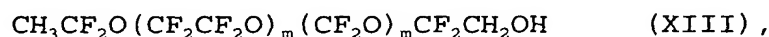
L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una conver-

sione 100% del PFPE-acilcloruro di partenza ottenendo una miscela di reazione che mediamente ha il 60% in moli di gruppi terminali $-\text{CF}_2\text{CH}_3$, il 32% di gruppi terminali $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, l'8% di gruppi terminali $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$.

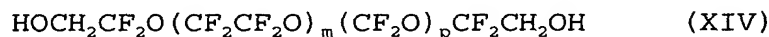
Dalla miscela, dopo cromatografia su silice e distillazione del solvente, si ottengono 5,8 g di idrofluoroetere di formula:



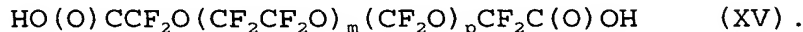
12 g di PFPE di formula:



9,7 g di PFPE-alcol di formula:



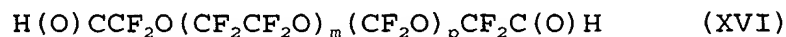
e 2,4 g di PFPE-acido di formula (XV):



Esempio 5

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 3 si caricano:
3,26 g di Pt su CaF_2 ($\text{Pt} = 1,5\%$),
40 ml di D 100.

Si opera come descritto nell'esempio 1, caricando 3,21 g di PFPE-aldeide di formula (XVI):



dove $m/p = 1$ e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.000.

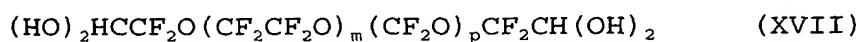
L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una conversione 100% della PFPE-aldeide di partenza con l'ottenimento di

una miscela di reazione che mediamente ha il 30% in moli di gruppi terminali $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ e il 70% di gruppi $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Esempio 6

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 3 si caricano:
2,9 g di Pt su CaF_2 (Pt = 1,5%),
40 ml di D100.

Si opera come descritto nell'esempio 1, caricando 2,48 g di PFPE-aldeide idrato di formula:



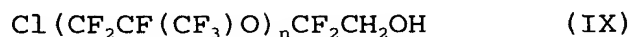
dove $m/p = 1$ e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.000.

L'analisi NMR (^{19}F e ^1H) del prodotto indica una conversione 100% del PFPE-aldeide idrato di partenza, con l'ottenimento di una miscela di reazione che ha mediamente il 14% in moli di gruppi terminali $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ e 86% di gruppi $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Esempio 7 (confronto)

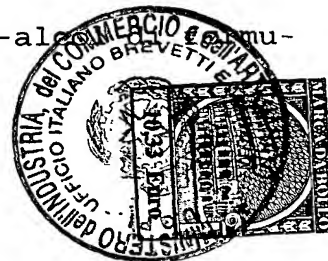
Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 3 si caricano:
4 g di Pt su CaF_2 (Pt = 1,5%),
40 ml di D100.

Operando come descritto nell'esempio 1 si caricano 4 g di PFPE-alcol di formula:



dove $n = 3$ e peso molecolare medio numerico pari a 604.

L'NMR del prodotto (^{19}F e ^1H) indica che non si è avuta alcuna reazione, essendo presente solo il PFPE-alcol.

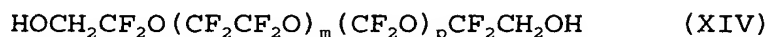


la (IX).

Esempio 8 (di confronto)

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 3 si caricano:
4 g di Pt su CaF_2 (Pt = 1,5%),
40 ml di D100.

Operando come descritto nell'esempio 1 si caricano 4 g di
PFPE-alcol di formula:



dove $m/p = 1$ e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 2.000.

L'NMR del prodotto (^{19}F e ^1H) indica che non si è avuta alcuna reazione, essendo presente solo il PFPE-alcol di formula (XIV).

Esempio 9 (di confronto)

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 3 si caricano:
60 mg di nero di Pt,
40 ml di D100.

Operando come descritto nell'esempio 1 si caricano 4 g di
PFPE-acilcloruro di formula (VII) dell'esempio 2.

L'NMR del prodotto (^{19}F e ^1H) indica che non si è avuta alcuna reazione, essendo presente solo il PFPE-acilcloruro di formula (VII).

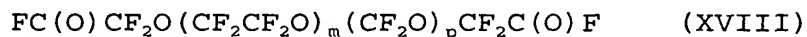
Esempio 10 (confronto)

Un reattore in AISI 316 da 250 ml equipaggiato con agitazione magnetica, pescante, termocoppia per lettura della tem-

peratura e manometro, viene anidrificato a 70°C in vuoto per 7 ore. Viene quindi trasferito in dry-box e caricato con:

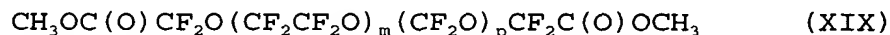
47 mg di SbF_5 ,

10 g di PFPE-acil fluoruro di formula:




dove $m/p = 2,13$ e m, p tali che il peso molecolare medio numerico è 1.529.

Il reattore viene riassemblato nel dry-box e raffreddato a -80°C. Dopo aver messo il reattore in vuoto, si caricano 1,82 g di CH_3CF_3 gassoso. Quindi si opera facendo rinvenire la miscela di reazione a temperatura ambiente, quindi scaldandola a 30°C e lasciandola per 45 minuti a tale temperatura. Il reattore viene poi di nuovo raffreddato a -30°C e dopo 20 minuti la miscela di reazione viene spenta (quenching) attraverso l'aggiunta di 8 g di metanolo anidro. Si porta a temperatura ambiente, quindi il grezzo di reazione viene scaricato dal reattore. Il metanolo in eccesso viene allontanato tramite distillazione a pressione ridotta. Si ottengono 8,9 g di un prodotto che all'analisi ^{19}F e ^1H NMR risulta essere unicamente un PFPE-estere di formula:



cioè il prodotto di reazione tra il PFPE-acilfluoruro di partenza e l'alcol metilico.

Non si è osservata pertanto formazione di idrofluoro-etero.

**Esempio 11 (confronto)**

Nella stessa apparecchiatura dell'esempio 10 e procedendo come descritto nell'esempio 10 si aumenta la quantità di catalizzatore acido caricando:

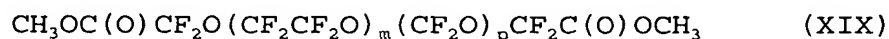
2,2 g di SbF_5 ,

10,5 g di PFPE-acilfluoruro dell'esempio 10.

Si raffredda a -80°C osservando pressione residua di 1,5 bar. Si prosegue tuttavia come descritto nell'esempio 10 caricando 1,82 g di CH_3CF_3 . Si osserva un ulteriore aumento della pressione. Dopo quenching con metanolo a bassa temperatura, si lascia di nuovo rinvenire a temperatura ambiente. Si campiona il gas e lo si analizza tramite gas-massa. Esso risulta essere costituito da una miscela di prodotti di decomposizione della catena del PFPE-acilfluoruro, aventi basso peso molecolare medio numerico ($\text{PM} \leq 500$).

Nessuno di questi presenta struttura idrofluoreterea con terminali $-\text{OCF}_2\text{CH}_3$.

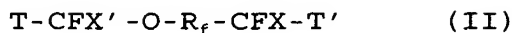
La massa di reazione liquida fornisce solo 2,5 g di PFPE-estere di formula:



dove $m/p = 5$ e m, p sono tali che il peso molecolare medio numerico è 1.371.

RIVENDICAZIONI

1. Idrofluoroeteri di formula:



in cui:

$T = CH_3$;

X, X' , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra F, CF_3 ;

$T' = F, Cl, H$, perfluoroalchile C_1-C_3 , CH_3 , CH_2OH , $COCl$, CHO , CO_2H ;

R_f è scelto tra:

- perfluoroalchilene C_2-C_{15} ;

- $(C_2F_4O)_m(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_p(CF(CF_3)O)_q-$

in cui

la somma $n+m+p+q$ varia da 2 a 200,

il rapporto $(p+q)/(m+n+p+q)$ è minore o uguale a 10:100, preferibilmente compreso tra 0,5:100 e 4:100,

il rapporto n/m varia da 0,2 a 6, preferibilmente da 0,5 a 3; m, n, p, q sono uguali o diversi tra loro e quando m, n variano da 1 a 100, preferibilmente da 1 a 80, allora p, q variano da 0 a 80, preferibilmente tra 0 e 50; le unità con indici n, m, p, q , essendo distribuite statisticamente lungo la catena;

- $(CF_2CF_2CF_2O)_r-$ in cui r varia da 2 a 200;

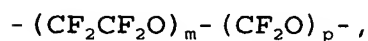
- $(CF(CF_3)CF_2O)_s-$ in cui s varia da 2 a 200.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui

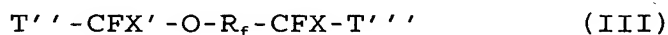




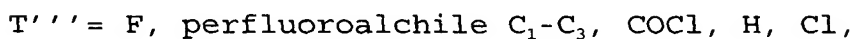
tra le seguenti strutture:



3. Processo di preparazione dei composti di formula (II) della rivendicazione 1 comprendente la riduzione dei corrispondenti precursori di formula (III):



in cui



X, X', R_f sono come definiti nella formula (II) della rivendicazione 1,

effettuata con idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore costituito da platino supportato preferibilmente su fluoruri metallici, preferibilmente in presenza di solventi inerti, ad una temperatura compresa tra 20°C e 150°C, preferibilmente tra 80°C e 120°C, ad una pressione tra 1 e 50 atm, preferibilmente tra 1 e 10 atm.

4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui i fluoruri metallici sono scelti nel gruppo costituito da CaF₂, BaF₂, MgF₂, AlF₃, preferibilmente CaF₂.
5. Processo secondo le rivendicazioni 3-4 in cui la concentrazione del Pt sul supporto è compresa tra lo 0,1% ed il 10% rispetto al peso totale di catalizzatore, preferibilmente tra l'1% e il 2% in peso.

6. Processo secondo le rivendicazioni 3-5 in cui il catalizzatore viene impiegato in una quantità compresa tra l'1% e il 100%, preferibilmente tra il 10% ed il 100% in peso rispetto al peso del composto di formula (III).
7. Processo secondo le rivendicazioni 3-6 in cui il solvente inerte è scelto tra perfluorotetraidrofurano, perfluorotetraidropirano, o loro miscele.

Milano, - 1 AGO. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

